

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338611

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
C08F290/00
C08F291/00
C09D 4/02
C09D175/14

(21)Application number : 2001-143007

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.2001

(72)Inventor : MIZUTANI TOMOHIRO

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition which gives a cured item which is excellent in clarity and low coloration properties and can retain its clarity and low-coloration properties even after a long-time exposure to high temperatures or after a long-time outdoor exposure.

SOLUTION: This curable composition essentially contains a liquid composition comprising 40-100 wt.% polymerizable monomer component (A) and 0-60 wt.% polymer and/or oligomer component (B). Component A contains, based on its wt., 25-80 wt.% hydroxyl-group-containing (meth)acrylic ester. The curable composition contains, based on 100 pts.wt. above-mentioned liquid composition, 0.1-5 pts.wt. phenolic antioxidant (C), 0.01-5 pts.wt. phosphorus-base antioxidant (D), and 0.5-10 pts.wt. ultraviolet absorber and/or hindered amine light stabilizer (E).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. ⁷ C 0 8 F 2/44 290/00 291/00 C 0 9 D 4/02	識別記号	F I C 0 8 F 2/44 290/00 291/00 C 0 9 D 4/02	テ-マ-ト*(参考) B 4 J 0 1 1 C 4 J 0 2 6 4 J 0 2 7 4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号 (22)出願日	特願2001-143007(P2001-143007) 平成13年 5 月14日(2001. 5. 14)	(71)出願人 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 (72)発明者 水谷 智裕 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内 (74)代理人 100086586 弁理士 安富 康男 (外1名)	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】
【課題】 透明性や低着色性に優れ、しかも、長期高温暴露や長期屋外暴露後においても透明性や低着色性を維持することができる硬化物を形成する硬化性組成物を提供する。
【解決手段】 重合性単量体（A）が40～100重量％であり、かつ重合体及び／又はオリゴマー（B）が0～60重量％である液状組成物を必須とする硬化性組成物であって、該重合性単量体（A）は、その全量を100重量％とすると、水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルが25～80重量％であり、該硬化性組成物は、該液状組成物100重量部に対して、フェノール系酸化防止剤（C）0.1～5重量部、リン系酸化防止剤（D）0.01～5重量部、並びに、紫外線吸収剤及び／又はヒンダードアミン系光安定剤（E）0.5～10重量部を含む硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性単量体(A)が40～100重量%であり、かつ重合体及び／又はオリゴマー(B)が0～60重量%である液状組成物を必須とする硬化性組成物であって、該重合性単量体(A)は、その全量を100重量%とすると、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルが25～80重量%であり、該硬化性組成物は、該液状組成物100重量部に対して、フェノール系酸化防止剤(C)0.1～5重量部、リン系酸化防止剤(D)0.01～5重量部、並びに、紫外線吸収剤及び／又はヒンダードアミン系光安定剤(E)0.5～10重量部を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 前記重合性単量体(A)は、その全量を100重量%とすると、(メタ)アクリル酸エステルが80～100重量%であることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 前記重合体及び／又はオリゴマー(B)は、重合性二重結合を分子内に複数個有する(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1又は2記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性組成物に関する。より詳しくは、透明性及低着色、特に高温暴露時や屋外暴露時に低着色が望まれる分野に好適に用いられる硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】硬化性組成物は、ラジカル硬化タイプとすると、硬化性に優れ、各種の物性に優れた硬化物を形成することができることから、成形品、積層品、注型品、衝撃緩衝剤、基材の伸縮緩衝剤、シーリング剤、接着剤、封止剤、封入剤、基材保護、基材の破壊飛散防止剤等の分野で工業的に幅広く用いられている。このような分野において、例えば、硬化物を形成したときに、透明で無色又は低着色とすることができれば、各種の用途で有用なものとなる。また、硬化物の耐久性を向上させる観点から、長期高温暴露したときや長期屋外暴露したときに濁りや着色が生じないようにすることが要望されている。

【0003】特公平3-44112号公報には、水酸基を有する特定構造の(メタ)アクリレートモノマー、ラジカル硬化触媒、シランカップリング剤、及び、可塑剤よりなるガラス積層用接着剤組成物に関し、耐寒性及透明性が優れたガラス積層板を製造できることが開示されている。しかしながら、この接着剤組成物では、硬化させたときの透明性及低着色性を改善し、更に長期高温暴露したときや長期屋外暴露したときにも透明性及低着色性を維持することができるように、水酸基を有する特定構造の(メタ)アクリレートモノマーと共に、酸化防止剤や紫外線吸収剤及び／又は光安定剤を用いる工夫の余

地があった。

【0004】特公平5-86972号公報には、水酸基を有して特定置換基をもつ多官能モノマー、ポリエステルアクリレート、及び、特定のアクリル酸エステルからなるアクリレート混合物に、少なくとも1種以上のヒンダードアミン構造を有する光安定剤、更に少なくとも1種以上の酸化防止剤を添加することからなるコーティング用組成物に関し、耐候性等に優れた被膜を形成できることが開示されている。しかしながら、このような硬化性組成物でも、水酸基を有して特定置換基をもつ多官能モノマーが多価アルコールであり、また、ポリエステルアクリレートを必須成分としているうえに、酸化防止剤の種類や使用方法が特定されていないことから、硬化させたときの透明性及低着色性を改善し、更に長期高温暴露したときや長期屋外暴露したときにも透明性及低着色性を維持することができるように工夫する余地があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、透明性及低着色性に優れ、しかも、長期高温暴露や長期屋外暴露後においても透明性及低着色性を維持することができる硬化物を形成する硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、透明性及低着色性に優れた硬化物を形成する硬化性組成物について種々検討するうち、硬化性組成物が、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルを特定量含有する重合性単量体(A)と重合体及び／又はオリゴマー(B)との重量割合を特定した液状組成物に対して、フェノール系酸化防止剤(C)、リン系酸化防止剤(D)、並びに、紫外線吸収剤及び／又はヒンダードアミン系光安定剤(E)を特定量配合すると、硬化させたときの透明性及低着色性に優れ、しかも、透明性及低着色性を長期にわたって維持して上記課題をみごとに解決することができることに想到した。このような硬化性組成物では、例えば、(メタ)アクリル酸エステルが水酸基を有すること、及び、2種の特定の酸化防止剤と紫外線吸収剤及び／又はヒンダードアミン系光安定剤とを組み合わせることによる相乗効果が発揮されて上記の作用効果を有することになると考えられる。また、特定の硬化系を選択することにより、透明性及低着色性を維持したまま、中低温硬化性を実現することができることや、柔軟性を付与することができる(メタ)アクリル酸エステルを用いると、透明性及低着色性を維持したまま、基材接着性、基材密着性、伸縮繰り返し性、引張強度の引張伸び率のバランスを良好にすることができることも見いだし、本発明に到達したものである。

【0007】すなわち本発明は、重合性単量体(A)が40～100重量%であり、かつ重合体及び／又はオリ

ゴマー (B) が 0~60 重量%である液状組成物を必須とする硬化性組成物であって、上記重合性単量体 (A) は、その全量を 100 重量%とすると、水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルが 25~80 重量%であり、上記硬化性組成物は、上記液状組成物 100 重量部に対して、フェノール系酸化防止剤 (C) 0.1~5 重量部、リン系酸化防止剤 (D) 0.01~5 重量部、並びに、紫外線吸収剤及び/又はヒンダードアミン系光安定剤 (E) 0.5~10 重量部を含む硬化性組成物である。以下に、本発明を詳述する。

【0008】本発明の硬化性組成物は、重合性単量体 (A) が 40~100 重量%であり、かつ重合体及び/又はオリゴマー (B) が 0~60 重量%である液状組成物を必須とする。なお、上記重量割合は、重合性単量体 (A) と重合体及び/又はオリゴマー (B) との合計重量を 100 重量%とした値である。上記重合性単量体 (A) は、その全量を 100 重量%とすると、水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルが 25~80 重量%である。また、上記重合性単量体 (A) は、その全量を 100 重量%とすると、(メタ) アクリル酸エステルが 80~100 重量%であることが好ましい。すなわち重合性単量体 (A) 100 重量%のうち、(メタ) アクリル酸エステルが 80~100 重量%であることが好ましいが、その中の一部又は全部が水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルとなり、かつ上記範囲内となるように設定されることになる。

【0009】上記重量割合に関し、本発明のより好ましい形態としては、上記水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルの重量割合が 30~60 重量%である。更に好ましくは、35~50 重量%である。また、上記 (メタ) アクリル酸エステルの重量割合が、90~100 重量%である。更に、上記重合体及び/又はオリゴマー (B) の重量割合が 1~60 重量%である。更に好ましくは、5~50 重量%であり、最も好ましくは、5~40 重量%である。これらの範囲を外れると、各構成要素が有する作用効果を発揮することができなくなるおそれがある。

【0010】上記液状組成物において、各構成要素が有する作用効果としては、例えば、水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステルは、耐熱着色性、基材密着性等が挙げられる。また、(メタ) アクリル酸エステルは、強度、基材密着性、柔軟性等が挙げられ、これらの作用効果をバランスよく発揮することになる。更に、重合体及び/又はオリゴマー (B) は、硬化時の低収縮性等が挙げられると共に、後述するように側鎖に二重結合を導入したものでは、強度、靱性、透明性 (相溶性) 等が挙げられる。なお、重合体及び/又はオリゴマー (B) は、このような作用効果を充分に発揮するためには、重合性単量体 (A) に可溶なものであることが好ましい。

【0011】上記 (メタ) アクリル酸エステルとしては

特に限定されず、例えば、以下の (1)~(5) に挙げるもの等の 1 種又は 2 種以上用いることができる。

(1) (メタ) アクリル酸エステル類: メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-プロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、i-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、アリルアルコールのオリゴエチレンオキサイド付加物の (メタ) アクリレート、アリルアルコールのポリプロピレンオキサイド付加物の (メタ) アクリレート

10 等。

【0012】(2) 塩基性 (メタ) アクリレート類: ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等。

(3) (メタ) アクリルアミド類: (メタ) アクリルアミド等。

【0013】(4) 水酸基を有する (メタ) アクリレート類: 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、メチル 2-(ヒドロキシメチル) アクリレート、エチル 2-(ヒドロキシメチル) アクリレート; ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の水酸基を 2 個有する多価アルコールのモノ (メタ) アクリレート類; トリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌル酸のジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート等の水酸基を 3 個以上有する多価アルコールの部分 (メタ) アクリレート類等。

【0014】(5) その他の (メタ) アクリル系単量体類: (メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクロレイン等。

これらの中でも、相溶性や硬化物の強度等の点からメタアクリル酸メチルを用いることが好ましい。

【0015】本発明の硬化性組成物を衝撃緩衝剤、基材の伸縮緩衝剤、シーリング剤、接着剤、封止剤、封入剤、基材保護、基材の破壊飛散防止剤等の用途に用いるために柔軟性を付与したければ、例えば、ホモポリマーの Tg が低い重合性単量体 (A) を用いることが好ましい。具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、ア

50

クリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸2-ヘプチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸ベンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸テトラデシル、メタクリル酸ヘキサデシル、メタクリル酸オクタデシル等を用いることが好ましい。

【0016】上記重合性単量体(A)としては、(メタ)アクリル酸エステル以外に、これと共重合可能な重合性単量体も用いることができる。具体的には、以下に挙げるもの等の1種又は2種以上用いることができる。

(メタ)アクリルアミド類；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクロレイン類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等のスチレン；酢酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アリルアルコール、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル等のアリル化合物；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド等のN-置換マレイミド類。

【0017】上記(メタ)アクリル酸エステルと共重合可能な重合性単量体の重量割合としては、本発明の作用効果を阻害されない範囲であれば特に限定されないが、重合性単量体(A)100重量%のうち、20重量%以下であることが好ましい。より好ましくは、10重量%以下である。

【0018】上記水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、硬化物に柔軟性を付与したければ、強度と柔軟性のバランスから、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートを用いることが好ましい。

【0019】本発明における重合体及び／又はオリゴマー(B)としては特に限定されず、例えば、以下の(1)～(4)に挙げるもの等を1種又は2種以上用いることができる。

(1)メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチ

ル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-ジシクロペンテノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルモルホリン等の1官能性(メタ)アクリレートモノマーの他、アクリロニトリル、酢酸ビニルプロピオン酸ビニル、ブタジエン、スチレン、エチレン等(メタ)アクリレートモノマーと共重合可能なモノマーの単一重合体又は共重合体；セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース系高分子；ジアリルフタレート樹脂；エポキシ樹脂；塩化ビニル、酢酸ビニル樹脂。

【0020】(2)上記(メタ)アクリレートモノマーやこれと共重合可能なモノマーの少なくとも1種と側鎖にアクリロイル基又はメタクリロイル基を導入させるための官能基を有するモノマー、例えば、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートから選ばれた少なくとも1種のモノマーとを反応させて得られる重合体。

【0021】(3)上記(2)の共重合体の存在下に(a)2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基を有するアルコール類、(b)グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物、(c)トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとの付加物、イソホレンジイソシアネートとヒドロキシエチルアクリレートとの付加物等の(メタ)アクリロイル基とイソシアナート基を有する不飽和イソシアナート化合物等を反応させて得られる側鎖にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する重合体。

【0022】(4)フタル酸、アジピン酸等の多塩基酸とエチレングリコール、ブタンジオール等の多価アルコールと(メタ)アクリル酸の反応で得られるポリエステルポリ(メタ)アクリレート；エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応で得られるエポキシポリ(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリレート；ポリオールとポリイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有単量体との反応で得られるウレタンポリ（メタ）アクリレート等のオリゴマー。

【0023】これらの中でも、硬化物の耐候性や低着色性（透明性）の点から、アクリル系（共）重合体を用いることが好ましい。より好ましくは、硬化物の強度と柔軟性のバランスや相溶性の点から、重合性二重結合を分子内に複数個有する重合体を用いることである。なお、重合性二重結合を分子内に複数個有する重合体の具体的な製造方法としては、特願平11-171518に詳しく記載されているが、例えば、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステルとメタクリル酸とを共重合し、重合終了後に重合体中のカルボン酸にメタクリル酸グリシジルを付加する方法等が挙げられる。

【0024】本発明の硬化性組成物は、上記液状組成物100重量部に対して、フェノール系酸化防止剤（C）0.1～5重量部、リン系酸化防止剤（D）0.01～5重量部、並びに、紫外線吸収剤及び／又はヒンダードアミン系光安定剤（E）0.5～10重量部を含む。

【0025】上記重量割合に関し、本発明のより好ましい形態としては、上記フェノール系酸化防止剤（C）の含有量を0.2～3重量部とすることである。より好ましくは、0.5～2重量部である。また、上記リン系酸化防止剤（D）の含有量を0.02～3重量部とすることである。より好ましくは、0.05～2重量部である。更に、上記UV吸収剤及び／又はヒンダードアミン系光安定剤（E）の含有量を0.5～6重量部とすることである。より好ましくは、0.5～4重量部である。上記フェノール系酸化防止剤（C）と上記リン系酸化防止剤（D）の比率C/Dとしては、硬化させたときの着色の点から、20/1～1/10が好ましい。より好ましくは、20/1～2/1であり、更に好ましくは、10/1～5/1である。これらの範囲を外れると、各構成要素が有する作用効果を発揮することができなくなるおそれがある。上記各構成要素が有する作用効果としては、例えば、耐熱着色性、耐候（光）性等が挙げられる。

【0026】上記フェノール系酸化防止剤（C）としては特に限定されず、例えば、スミライザーGM、スミライザーGS、スミライザーBHT、スミライザーS、スミライザーGA-80、スミライザーWX-R（いずれも商品名、住友化学工業社製）；アデカスタブAO-20、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-70、アデカスタブAO-330（いずれも商品名、旭電化工業社製）；アンテージDBH、アンテージDAH、アンテージW-400、アンテージW-500（いずれも商品名、川口化学工業社製）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2

種以上を併用してもよい。これらの中でも、着色性、リン系酸化防止剤との相乗効果等の点から、スミライザーGA-80を用いることが好ましい。

【0027】上記リン系酸化防止剤（D）としては特に限定されず、例えば、アデカスタブPEP-4C、アデカスタブPEP-8、アデカスタブPEP-11C、アデカスタブPEP-24G、アデカスタブPEP-36、アデカスタブHP-10、アデカスタブ2112、アデカスタブ260、アデカスタブ522A、アデカスタブ329K、アデカスタブ1178、アデカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタブ3010、アデカスタブTPP（いずれも商品名、旭電化工業社製）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、着色性、フェノール系酸化防止剤との相乗効果等の点から、アデカスタブ1500を用いることが好ましい。

【0028】上記UV吸収剤としては特に限定されず、例えば、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン213、チヌビン320、チヌビン384、チヌビン400、チヌビン900、チヌビン928、チヌビン1130（いずれも商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）；RUVA-93（商品名、大塚化学社製）、SEESORB102、SEESORB105、SEESORB201、SEESORB202、SEESORB501、SEESORB502、SEESORB708（いずれも商品名、シプロ化成社製）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、初期着色やUV吸収能力等の点から、チヌビン320、チヌビン1130、SEESORB202、RUVA-93を用いることが好ましい。より好ましくは、耐ブリード性の点から、RUVA-93である。

【0029】上記ヒンダードアミン系光安定剤としては特に限定されず、例えば、アデカスタブLA-52、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-62、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-68LD、アデカスタブLA-77、アデカスタブLA-82、アデカスタブLA-87（いずれも商品名、旭電化工業社製）；チヌビン111FD、チヌビン144、チヌビン123、チヌビン292（以上チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐ブリード性の点から、アデカスタブLA-82、アデカスタブLA-87を用いることが好ましい。

【0030】本発明の硬化性組成物は、上記（A）～（E）以外に、多官能モノマー（F）、（メタ）アクリル酸（G）、カップリング剤（H）、可塑剤（I）等の

他の構成要素の1種又は2種以上を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。多官能モノマー(F)を含むことにより、硬化物の強度、靱性及び透明性(相溶性)をより向上させることができ、(メタ)アクリル酸(G)やカップリング剤(H)を含むことにより、基材密着性をより向上させることができ、可塑剤(I)を含むことにより、硬化時の収縮性をより改善することができる。

【0031】上記(F)～(I)の含有量としては、上記液状組成物100重量部に対して、多官能モノマー

(F)の含有量を0～10重量部とすることが好ましい。より好ましくは0.1～3重量部である。また、

(メタ)アクリル酸(G)の含有量を0～10重量部とすることが好ましい。より好ましくは、0.5～5重量部であり、更に好ましくは、1～2重量部である。更に、カップリング剤(H)の含有量を0～10重量部とすることが好ましい。より好ましくは、0.5～6重量部であり、更に好ましくは、1～3重量部である。そして、可塑剤(I)の含有量を0～50重量部とすることが好ましい。より好ましくは、0～30重量部であり、更に好ましくは、0～20重量部である。これらの範囲を外れると、各構成要素が有する作用効果を発揮することができなくなるおそれがある。

【0032】上記多官能モノマー(F)としては特に限定されず、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリットトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリットテトラ(メタ)アクリレート又はグリセリンジメタクリレート等のメタクリル酸又はアクリル酸と多価アルコールとの多価エステルが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、トリエチレングリコールジメタクリレートを用いることが好ましい。

【0033】上記(メタ)アクリル酸(G)としては、アクリル酸及びメタクリル酸のいずれか1種を用いてもよく、これら2種を併用してもよい。強度と柔軟性のバランスから、アクリル酸を用いることが好ましい。

【0034】上記カップリング剤(H)としては特に限定されず、例えば、ビニルトリスー(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。また、有機金属系接着助剤をカップリング剤(H)と同様に用いることができ、このような有機金属系接着助剤としては特に限定されず、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等が挙

げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、基材がガラスの場合、接着性の点から、シランカップリング剤を用いることが好ましく、具体的には、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いることが好ましい。

【0035】上記可塑剤(I)としては特に限定されず、例えば、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸又はクエン酸とアルコールとのエステル等が挙げられ、具体的には、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジビネート、ジオクチルセバシネート、アセチルトリブチルシトレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐熱性の点から、アセチルトリブチルシトネートを用いることが好ましい。

【0036】本発明の硬化性組成物は、上述した各構成要素を混合することにより得ることができるが、その調製方法としては特に限定されるものではない。例えば、重合性単量体(A)と重合体及び/又はオリゴマー

(B)とを必須とする液状組成物を添加して混合する場合、(A)及び(B)の混合物を調製した後に添加して硬化性組成物を作製してもよく、(A)及び(B)を別々に添加して硬化性組成物を作製してもよい。

【0037】本発明の硬化性組成物の硬化条件としては特に限定されず、従来から行われている硬化方法のいずれも用いることができる。例えば、硬化剤として有機過酸化化物やアゾ化合物のような熱分解重合開始剤を用いてもよいし、また、ベンゾイル系、フォスフィン系、メタロセン系等の光重合開始剤等を用いて紫外線(UV)や可視光等の光を照射して硬化させてもよい。更に、金属塩類やアミン類等の硬化促進剤を併用してもよい。これらの中でも、着色の点から、促進剤を使用しないで熱分解重合開始剤を用いて加熱硬化することが好ましい。

【0038】上記硬化条件の好ましい形態としては、例えば、硬化温度は、40℃以上とすることが好ましい。40℃未満であると、低着色となる硬化系の選択が困難であり、結果として低着色の硬化物が得られにくくなるおそれがある。より好ましくは、50～100℃である。中低温用の硬化系では、50℃未満であると、十分な硬化が得られにくく、100℃を超えると、大型品の硬化が可能な硬化炉のコストやランニングコストが多くなるおそれがある。更に好ましくは、60～80℃である。更に、80℃以上の後硬化を行うことが好ましい。

【0039】上記中低温用の硬化温度50～100℃で硬化を行う場合の好ましい硬化剤としては、例えば、10時間半減期温度が70℃以下の有機過酸化化物が挙げられる。これにより、中低温硬化性、低着色性、耐熱着色性、耐候(光)性等の特性をより向上させることが可能となる。具体的には、ジアシルパーオキサイド類やパーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類を用い

ることが好ましい。更に具体的には、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、ラウロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。より好ましくは、硬化性と取扱いの容易さの点から、10時間半減期温度が40～65℃の硬化剤を用いることがよい。

【0040】本発明の硬化性組成物に配合することができるその他の配合物としては、使用目的によるが、透明性を落とさない範囲で、例えば、着色剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、消泡剤、保存安定剤、滑剤、溶媒、フィラー、骨材、老化防止剤、濡れ性改良剤、低収縮剤、内部離型剤、パラフィン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を含んでいてもよい。

【0041】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また実施例中、「部」は特に断りのない限り「重量部」を意味する。

【0042】合成例1 メタアクリルシラップ(1)の合成

温度計、冷却管、ガス導入管、及び攪拌機を備えた反応器に、メタアクリル酸メチル97.2部と、メタアクリル酸2.8部とを仕込み、反応器内を窒素ガスで置換し*

た。次にこの混合物を攪拌しながら80℃に昇温し、アゾビスイソブチロニトリル0.008部と、n-ドデシルメルカブタン0.6部とを添加して4時間共重合反応を行った後、系内に空気を吹き込むと同時にアンテージW-400(商品名、川口化学工業社製)0.06部を添加して重合を停止した。

【0043】次いでメタアクリル酸グリシジル3.2部、テトラフェニルホスホニウムブロマイド0.2部を内容物に添加した後90℃に昇温し、空気雰囲気下で6時間反応し、目的のメタアクリルシラップを得た。固形分濃度が33%、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる固形分のポリスチレン換算の重量平均分子量が71000、粘度が2300mPa・s、ハーゼン色数が0、重合体に含まれる重合性二重結合当量(重合体の二重結合1つあたりの重量平均分子量)は11100であった。得られたメタアクリルシラップをメタアクリルシラップ(1)とした。

【0044】実施例1～7及び比較例1～5

表1及び表2に示された成分にて樹脂組成物(硬化性組成物)を配合し(但し、表中の数字は重量部である)、示された(ア)、(イ)又は(ウ)の硬化条件にて2枚の3mm厚フロート板ガラス(JIS-R3202)間に1mm厚の厚みで硬化させ、試験片を得た。この試験片について各種試験を行い、その結果を表3及び表4に示した。

【0045】

【表1】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
硬化性組成物の組成(部)	HEA	30	40	40	—	—	—	—
	HPA	—	—	—	40	40	40	40
	メチルメタクリレート	54.45	—	—	—	—	—	—
	ブチルアクリレート	—	29.45	29.45	29.45	19.45	29.95	9.45
	メタアクリルシラップ(1)	—	25	25	25	35	25	45
	GA-80	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	アデカスタブ1500	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	LA-82	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	0.5
	RUVA-93	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5
	3EG	10	—	—	—	—	—	—
	アクリル酸	2	2	2	2	2	2	2
	A-174	2	2	2	2	2	2	2
	パーロイルTCP	0.5	—	—	—	—	—	—
	パーヘキシルND	—	1	—	1	1	1	1
	パーロイルLO	—	—	1	—	—	—	—
	パーオクタO	0.5	—	—	—	—	—	—
	パーヘキサTMH	0.5	—	—	—	—	—	—
硬化条件		(ウ)	(ア)	(イ)	(イ)	(イ)	(イ)	(イ)

【0046】

【表2】

		比較例				
		1	2	3	4	5
硬化性組成物の組成(部)	HPA	20	40	40	40	40
	ブチルアクリレート	49.45	29.94	29.499	30	30.25
	GA-80	0.5	0.01	0.5	—	0.5
	アデカスタブ1500	0.05	0.05	0.001	—	0.05
	LA-82	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1
	RUVA-93	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1
	メタアクリルシラップ(1)	25	25	25	25	25
	アクリル酸	2	2	2	2	2
	A-174	2	2	2	2	2
	パーヘキシルND	1	1	1	1	1
	パーロイルLO	—	—	—	—	—
	パークミルH	—	—	—	—	—
硬化条件		(イ)	(イ)	(イ)	(イ)	(イ)

【0047】表1及び表2について、以下に説明する。硬化性組成物の組成において、HEAとは、ヒドロキシエチルアクリレートであり、HPAとは、ヒドロキシブチルアクリレートであり、GA-80とは、酸化防止剤スミライザーGA-80（商品名、住友化学工業社製）であり、アデカスタブ1500（商品名）とは、旭電化工業社製のホスファイト系酸化防止剤であり、LA-82とは、光安定剤アデカスタブLA-82（商品名、旭電化工業社製）であり、RUVA-93（商品名）とは、大塚化学社製の紫外線吸収剤であり、3EGとは、トリエチレングリコールジメタクリレートであり、A-174（商品名）とは、日本ユニカー社製のシランカップリング剤であり、パーロイルTCP、パーヘキシルND、パーロイルLO、パーオクタO及びパーヘキサTMH（いずれも商品名）とは、日本油脂社製の硬化剤である。硬化条件において、硬化条件（ア）は、60℃×1時間であり、硬化条件（イ）は、80℃×1時間であり、硬化条件（ウ）は、130℃×10分である。

【0048】なお、実施例、比較例における各種試験方法については以下の通りである。

〔硬化性〕それぞれの硬化条件にて硬化させたときの硬化性を評価した。

○：硬化。

×：未硬化。

【0049】〔基材接着性〕基材に対する接着性をJIS-A6909温冷繰り返し試験に基づいて（20℃×18時間）+（-20℃×3時間）+（50℃×3時

間）をサイクルとして繰り返した後、外観を目視により評価した。

○：ハガレが全くみられない。

△：ハガレがややみられる。

×：ハガレが多くみられる。

【0050】〔引張強度、引張伸び率〕試験用に3mm厚の注型板を作製した。JIS-K6301の引張試験に準じ、試験片はダンベル状2号型の1/2サイズ、試験片つかみ距離は20mm、試験片つかみの移動速度は100mm/分で試験を行った。

【0051】〔可視光透過率〕初期の透明性を可視光透過率計（日本電色工業社製、商品名「Σ90システム」）にて測定した。

【0052】〔低着色性〕初期の低着色性を可視光透過率計（日本電色工業社製、商品名「Σ90システム」）にて透過モードにおけるイエローインデックス（YI）を測定した。

【0053】〔高温着色性〕120℃において1000時間暴露した後の着色性を可視光透過率計（日本電色工業社製、商品名「Σ90システム」）にて透過モードにおける初期との色差（ΔE）を測定した。

【0054】〔耐候性〕長期間、屋外で暴露した後の着色性を目視で評価した。

○：全く着色が見られない。

△：やや着色が見られる。

×：かなり着色が見られる。

【0055】

【表3】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
硬化性	○	○	○	○	○	○	○
基材密着性	△	△	△	○	△	○	△
引張強度 (MPa)	5.0	0.34	0.34	0.60	1.2	0.6	2.4
引張伸び率 (%)	120	100	100	150	140	150	50
可視光透過率 (%)	89	89	89	89	89	89	89
低着色性 (YI)	0.26	0.36	0.36	0.06	0.26	0.12	0.28
高温着色性 (ΔE)	0.49	0.43	0.43	0.48	0.58	0.63	0.65
屋外着色性	○	○	○	○	○	○	○

【0056】

* * 【表4】

	実施例				
	1	2	3	4	5
硬化性	○	○	○	○	○
基材密着性	△	○	○	○	○
引張強度 (MPa)	0.29	0.60	0.60	0.60	0.60
引張伸び率 (%)	70	150	150	150	150
可視光透過率 (%)	89	89	89	89	89
低着色性 (YI)	0.10	0.31	0.10	0.10	0.18
高温着色性 (ΔE)	3.50	1.31	1.24	1.72	1.21
屋外着色性	△	△	△	△	×

【0057】表3より、実施例1～7で作製した硬化性組成物から形成された硬化物は、いずれも良好な物性を有し、良好に使用できることがわかった。比較例1～5で作製した硬化性組成物から形成された硬化物は、実施例1～7で作製したものと比べて、耐候性等の物性に劣るものであった。

【0058】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、上述の構成よりなるため、透明性や低着色性に優れ、しかも、長期高温暴露や長期屋外暴露後においても透明性や低着色性を※

※維持することができる硬化物を形成することが可能である。うえに、透明性や低着色性を維持したまま、中低温硬化性を実現することが可能であり、また、透明性や低着色性を維持したまま、基材接着性、基材密着性、伸縮繰り返し性、引張強度の引張伸び率のバランスを良好にすることが可能であることから、例えば、成形品、積層品、注型品、衝撃緩衝剤、基材の伸縮緩衝剤、シーリング剤、接着剤、封止剤、封入剤、基材保護、基材の破壊飛散防止剤等の分野で好適に用いることができるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C09D 175/14

識別記号

F I
C09D 175/14

ターマコード (参考)

Fターム(参考) 4J011 PA33 PA43 PA46 PA69 PB24
PC02
4J026 AA45 AC22 BA27 GA06 GA07
4J027 AA01 AA02 BA07 BA08 CA25
CA27 CA29 CA31 CC02
4J038 FA11 GA03 JA63 JB01 JC20
NA03

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.